

FLAME RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP2001270983
Publication date: 2001-10-02
Inventor(s): KIZAWA HIROMITSU; KAYADA AKIRA
Applicant(s): TEIJIN CHEM LTD
Requested Patent: JP2001270983
Application Number: JP20000088192 20000328
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L69/00; C08K5/41
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide flame retardant polycarbonate resin compositions which excel in flame retardance at thin parts, particularly flame retardance at thin parts having a thickness of ≤ 1.2 mm and possess high impart resistance, wet heat resistance, and heat stability.

SOLUTION: The flame retardant polycarbonate resin compositions comprise 99.90-88.97 wt.% aromatic polycarbonate resin substantially containing no halogen atom [component (a)], 0.01-10 wt.% aromatic group-containing organosiloxane having a weight average molecular weight, measured by the gel permeation chromatography (GPC) described in the specification, of 300-2,000 and an aromatic group [component (b)], 0.05-1 wt.% fluorine containing polymer capable of forming fibrils [component (c)], and 0.0005-0.03 wt.% at least one metal salt selected from an alkali metal salt and an alkaline earth metal salt [component (d)] with a total of component (b), component (c), and component (d) of at least ≥ 0.1 wt.% and a total of component (a) to component (d) of 100 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-270983

(P2001-270983A)

(43) 公開日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード*(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/41		C 0 8 K 5/41	
// (C 0 8 L 69/00		(C 0 8 L 69/00	
83: 04		83: 04	
27: 12)		27: 12)	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-88192(P2000-88192)

(22) 出願日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 鬼澤 大光

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(72) 発明者 加宅田 亮

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、薄肉での難燃性、特に1.2mm以下厚さの薄肉部での難燃性に優れ、かつ高い耐衝撃性、耐湿熱性、及び熱安定性を併せ持つ難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 実質的にハロゲン原子を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(a成分)99.90~88.97重量%、本文中に記載のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法により測定された重量平均分子量が300~2,000であり芳香族基を有する有機シロキサン(b成分)0.01~10重量%、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマー(c成分)0.05~1重量%、並びにアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩(d成分)0.0005~0.03重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計量が少なくとも0.1重量%以上であり、a成分~d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にハロゲン原子を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂（a成分）99.90～88.97重量%、本文中に記載のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定された重量平均分子量が300～2,000であり芳香族基を有する有機シロキサン（b成分）0.01～10重量%、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマー（c成分）0.05～1重量%、並びにアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩（d成分）0.0005～0.03重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計量が少なくとも0.1重量%以上であり、a成分～d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 a成分99.70～93.99重量%、b成分0.1～5重量%、c成分0.1～1重量%、及びd成分0.001～0.01重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計量が0.3重量%以上であり、a成分～d成分の合計が100重量%である請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 d成分が有機スルホン酸のアルカリ金属塩、有機スルホン酸のアルカリ土類金属塩、硫酸エステルのアルカリ金属塩、および硫酸エステルのアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩である請求項1または2のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 d成分が、芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩、芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩、およびパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩である請求項3に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄肉での難燃性に優れ、更に耐衝撃性、耐湿熱性に優れ、溶融混練時等の熱安定性が高い難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、機械的特性、寸法精度、電気特性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして電気、電子機器分野、自動車分野、OA分野などさまざまな分野において幅広く使用されている。そして、これらの用途のなかでもOA分野、電子電気分野については、OA機器、家電製品の難燃化の要望が強く、近年では製品の薄肉軽量化にともなって、より薄肉での難燃化、及び高い衝撃強度等の機械強度、耐湿熱性、及び薄肉製品を成形するための高い流動性、又は高温成形に耐えられる熱安定性が要求されている。

【0003】近年はかかる薄肉軽量化および高度の難燃化の要求はますます高まっており、例えば1.0mm厚みにおいてUL規格94V-0を達成することが求められるようになってきている。

【0004】これらの要望に応えるためにハロゲン系化合物やリン系化合物を添加した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が従来提案されている。しかし、これらの難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ハロゲン系化合物やリン系化合物は成形時のガス発生が問題となる場合もあり、またポリカーボネート樹脂の衝撃強度、耐湿熱性などを必ずしも十分に維持できるものではない。更にリン系化合物の場合にはポリカーボネート樹脂の耐熱性を低下させ、ポリカーボネート樹脂本来の特性を維持したまま、例えば1.0mm厚みにおいてUL規格94V-0を達成するには十分とはいえなかった。

【0005】一方、ポリカーボネート樹脂においては、その他の難燃剤として種々検討されていることも広く知られているところである。

【0006】例えば、特開平8-311320号公報には、ポリカーボネート樹脂にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属含有量5～1000ppmに相当する量のソルト系難燃剤と特定構造のリン含有化合物が開示されている。しかしながら、かかる公報に具体的に記載されたポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性を十分に満足するものではない。

【0007】特開平6-306265号公報にはポリカーボネート樹脂100重量部にパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩0.03～0.3重量部とアルコキシ基、ビニル基及びフェニル基を有する有機シロキサンを0.05～2重量部配合する方法が開示されている。しかしながらかかる公報において具体的に記載されたポリカーボネート樹脂組成物も、同様に十分な難燃性を満足するものではなかった。

【0008】特開平6-336547号公報には、ポリカーボネート樹脂にパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩および特定のオルガノポリシロキサンを配合した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる公報に具体的に例示された樹脂組成物は、難燃性および長期の湿熱特性などにおいて十分に満足できるものではなかった。

【0009】特開平11-263903号公報には、ポリカーボネート樹脂に特定の粘度を有するシリコンワニスと有機スルホン酸金属塩を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物が記載されている。しかしながら、かかる公報において具体的に例示された樹脂組成物は有機スルホン酸金属塩の含有量が多く、ポリカーボネート樹脂が本来有する特性、特に耐衝撃性および耐湿熱特性において十分に満足できるものではなかった。

50 【0010】特開平11-217494号公報には、ポ

リカーボネート樹脂に主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を有するシリコン化合物、および芳香族硫黄化合物の金属塩、更に繊維形成型の含フッ素ポリマーが記載されている。しかしながらかかる公報に具体的に例示された組成物は、1.0mm厚みにおけるUL規格94V-0を達成しつつ、ポリカーボネート樹脂が本来有する特性を維持可能な難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を達成するものではなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、薄肉での難燃性に優れ、更に耐衝撃性、耐湿熱性に優れ、熔融混練時等の熱安定性が高い難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0012】本発明者らは、上記目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、実質的にハロゲン原子を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂、特定分子量の芳香族基を有する有機シロキサン、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマー、および添加量を著しく小さくしたアルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩を組み合わせることにより目的とする極めて薄肉での難燃性に優れ、更に耐衝撃性、耐湿熱性、熔融混練時の熱安定性など芳香族ポリカーボネート樹脂が本来有する特性を維持することが可能な難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的にハロゲン原子を含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(a成分)99.90~88.97重量%、本文中に記載のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法により測定された重量平均分子量が300~2,000であり芳香族基を有する有機シロキサン(b成分)0.01~10重量%、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマー(c成分)0.05~1重量%、並びにアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩(d成分)0.0005~0.03重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計が少なくとも0.1重量%以上であり、a成分~d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に係るものである。

【0014】本発明のa成分として使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、熔融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

【0015】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-

ジメチル)フェニル}メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*o*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0016】なかでもビスフェノールA、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよび α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールより得られる単独重合体または共重合体が好ましく、特に、ビスフェノールAの単独重合体および1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンとビスフェノールA、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

ー3-メチル}フェニル}プロパンまたは α 、 α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンとの共重合体が好ましく使用される。

【0017】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0018】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または熔融エステル交換法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0019】三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-〔4-〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン〕- α 、 α -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0020】かかる分岐ポリカーボネート樹脂を生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても3、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については

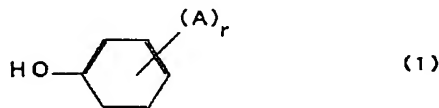
$^1\text{H-NMR}$ 測定により算出することが可能である。

【0021】界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

【0022】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、かかる単官能フェノール類としては、一般にはフェノールまたは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式(1)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0023】

【化1】



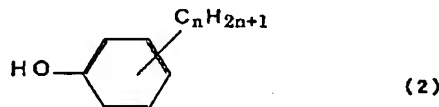
【0024】(式中、Aは水素原子または炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはフェニル基置換アルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。)

上記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0025】また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基あるいは脂肪族ポリエステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類も示すことができる。これらのなかでは、下記一般式(2)および(3)で表される長鎖のアルキル基を置換基として有するフェノール類が好ましく使用される。

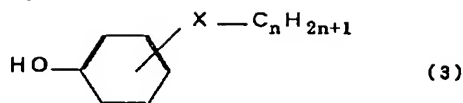
【0026】

【化2】



【0027】

【化3】



【0028】(式中、Xは $-R-O-$ 、 $-R-CO-O-$ または $-R-O-CO-$ である、ここでRは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、nは10~50の整数を示す。)

【0029】かかる一般式(2)の置換フェノール類としてはnが10~30、特に10~26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

【0030】また、一般式(3)の置換フェノール類としてはXが $-R-CO-O-$ であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10~30、特に10~26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0031】溶融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \text{ Pa}$ 程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1~4時間程度である。

【0032】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1~4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0033】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナ

トリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコール類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0034】また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(ブromoフェニル)カーボネート、ビス(ニトロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、ブromoフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることができる。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく使用される。

【0035】さらにかかる重合反応において触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。この失活剤の具体例としては、例えばベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル；さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル・スルホン化スチレン共重合体、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-ブチル、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホス

ホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデシルメチルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラデシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート等の化合物を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの化合物を二種以上併用することもできる。

【0036】失活剤の中でもホスホニウム塩もしくはアンモニウム塩型のものが好ましい。かかる触媒の量としては、残存する触媒 1 モルに対して 0.5～50 モルの割合で用いるのが好ましく、また重合後のポリカーボネート樹脂に対し、0.01～500 ppm の割合、より好ましくは 0.01～300 ppm、特に好ましくは 0.01～100 ppm の割合で使用する。

【0037】ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が 10,000 未満であると高温特性等が低下し、50,000 を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して 10,000～50,000 のものが好ましく、14,000～30,000 のものが特に好ましい。また、ポリカーボネート樹脂の 2 種以上を混合しても差し支えない。本発明でいう粘度平均分子量はまず次式にて算出される比粘度を塩化メチレン 100 ml にポリカーボネート樹脂 0.7 g を 20℃ で溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

〔 t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数〕

求められた比粘度を次式にて挿入して粘度平均分子量 M を求める。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.61}$$

$$c = 0.7$$

【0038】本発明の a 成分の芳香族ポリカーボネートは、上記芳香族ポリカーボネート樹脂であって、かつ実質的にハロゲン原子を含まないものである。実質的にハロゲン原子を含まないとは、ハロゲン置換二価フェノー

ルなどを含まないことを示し、上記芳香族ポリカーボネートの製造方法において残留する微量の塩素系溶媒、カーボネート前駆体他までも対象とするものではない。

【0039】本発明の b 成分として、以下に示す GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 法により測定された重量平均分子量が 300～2,000 であり芳香族基を有する有機シロキサンを使用する。より好ましくはかかる重量平均分子量が 400～1,000、更に好ましくは 400～800 である。本発明はかかる b 成分の使用により、他の有機シロキサン化合物では得られない、c 成分、d 成分との相乗作用を発現し、特に d 成分の量の低減を可能とすることで、本発明の目的を達成するものである。

【0040】尚、本発明の b 成分の測定に使用される GPC 法は以下の条件によるものである。すなわち温度 23℃、相対湿度 50% の清浄な空気的环境下に置かれた GPC 測定装置を用い、カラムとしてポリマーラボラトリー社製 MIXED-C (長さ 300 mm、内径 7.5 mm)、移動相としてクロロホルム、標準物質としてポリマーラボラトリー社製 イージーキャル PS-2、および検出器として示差屈折率計を用い、展開溶媒としてクロロホルムを使用し、かかるクロロホルム 1 ml 当たり 1 mg の試料を溶解した溶液を、GPC 測定装置に 100 μ l 注入し、カラム温度 35℃ および流量 1 ml/分の条件により GPC 測定を行い、b 成分の重量平均分子量を算出する。

【0041】また b 成分中に含まれる芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフタレン基、またはこれらの誘導体が挙げられるが、中でもフェニル基が好ましい。かかる芳香族基の含有量としては、b 成分中に含有される有機官能基のうち 10 モル% 以上であることが好ましく、更に好ましくは 20 モル% 以上、75 モル% 以下である。また芳香族基以外の有機基としてはメチル基が好ましく、更に、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基から選択される少なくとも 1 種または 2 種以上であることが好ましい。より好ましくはアルコキシ基、特にメトキシ基を含む場合である。更に本発明の b 成分である有機シロキサンには、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基などの官能基が置換されたものであってもよい。かかる有機シロキサンは 1 種または 2 種以上を併用することができる。

【0042】本発明の c 成分として使用されるフィブリル形成能を有する含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体 (例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、など)、米国特許第 4379910 号公報に示されるような部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート樹脂などを挙げることかできるが、好ましくはポリテトラフルオロエチレンである。

【0043】フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格においてタイプ3に分類されているものである。更にかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、1次粒子径が0.05～10 μ mの範囲のものが好ましく、2次粒子径が50～700 μ mのものが好ましい。かかるポリテトラフルオロエチレンはUL規格の垂直燃焼テストにおいて試験片の燃焼テスト時に熔融滴下防止性能を有しており、かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば三井・デュポンフロロケミカル

(株)よりテフロン6Jとして、またはダイキン化学工業(株)よりポリフロンとして市販されており容易に入手できる。

【0044】かかるポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと称することがある)を配合する場合の形態は、通常の固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル形成能を有するPTFEは樹脂中での分散性を向上させ、更に良好な難燃性および機械的特性を得るために以下の形態のPTFE混合物を使用することも可能である。

【0045】第1にPTFE分散液とビニル系重合体の分散体との共凝集混合物を挙げることができる。具体的には特開昭60-258263号公報に平均粒径0.05～5 μ mのPTFE分散液とビニル系重合体の分散液を混合し、30 μ mより大きいPTFE粒子を精製させることなく凝固させ、かかる凝固物を乾燥することによりPTFE混合物を得る方法が記載されており、かかる混合物の使用が可能である。

【0046】第2にPTFE分散液と乾燥したポリマー粒子とを混合した混合物を挙げることができ、かかるポリマー粒子としては各種のものが使用できるが、より好ましくはポリカーボネート樹脂粉末を使用したものである。かかる混合物については、特開平4-272957号公報にPTFE分散液とABS樹脂粉末との混合物について記載がされており、かかる方法の使用が可能である。

【0047】第3にPTFE分散液と熱可塑性樹脂溶液の混合物からそれぞれの媒体を同時に除去することにより得られたPTFE混合物を挙げることができ、具体的にはスプレードライヤーを使用することにより媒体を除去した混合物を挙げることができ、かかる混合物については特開平08-188653号公報に記載されている。特に熱可塑性樹脂として芳香族ポリカーボネート樹脂の使用が好ましい。

【0048】第4にPTFE分散液中で他のビニル系単量体を重合することにより得られたPTFE混合物を挙げることができ、かかる混合物については特開平9-95583号公報に、PTFEラテックス中にスチレンおよびアクリロニトリルを供給することによりPTFE混合物を得る方法が具体的に記載されており、かかる混合

物等を使用することができる。

【0049】第5に、PTFE分散液とポリマー粒子分散液を混合後、更に該混合分散液中でビニル系単量体を重合する方法を挙げることができ、かかる方法は製造の簡便性とPTFEの分散の微細化を両立できる点で好ましいPTFE混合物として挙げることができる。かかる混合物については特開平11-29679号公報にその詳細が記載されており、すなわち粒子径0.05～1.0 μ mのPTFE分散液とポリマー粒子分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化されたPTFE混合物を挙げることができる。かかる第5の形態のPTFE混合物としては、三菱レイヨン(株)よりメタブレン「A3000」(商品名)が市販されており、入手が容易である。

【0050】本発明のd成分として使用されるアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩としては、従来ポリカーボネート樹脂を難燃化するのに使用されている各種の金属塩が使用可能であるが、特に有機スルホン酸の金属塩、または硫酸エステル金属塩を挙げることができる。これらは単独の使用だけでなく、2種以上を混合して使用することも可能である。尚、本発明のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられ、特に好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムである。

【0051】すなわち、本発明によれば、上記a成分99.90～88.97重量%、上記b成分0.01～1.0重量%、上記c成分0.05～1重量%、及びd成分として有機スルホン酸のアルカリ金属塩、有機スルホン酸のアルカリ土類金属塩、硫酸エステル金属塩、および硫酸エステル金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩0.0005～0.03重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計が少なくとも0.1重量%以上であり、a成分～d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0052】本発明によれば更に好ましくは、a成分99.70～93.99重量%、b成分0.1～5重量%、c成分0.1～1重量%、及びd成分として有機スルホン酸のアルカリ金属塩、有機スルホン酸のアルカリ土類金属塩、硫酸エステル金属塩、および硫酸エステル金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩0.001～0.01重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計が0.3重量%以上であり、a成分～d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0053】本発明の有機スルホン酸の金属塩として、

10

20

30

40

50

脂肪族スルホン酸のアルカリ金属塩、脂肪族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩、芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。かかる脂肪族スルホン酸金属塩の好ましい例としては、アルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、かかるアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩のアルキル基の一部がフッ素原子で置換したスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、およびパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩を挙げることができる（ここで、アルカリ（土類）金属塩の表記は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のいずれも含む意味で使用する）。

【0054】アルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩に使用するアルカンスルホン酸の好ましい例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、メチルブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸等があげられ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。またかかるアルキル基の一部がフッ素原子で置換した金属塩も挙げることができる。

【0055】一方、パーフルオロアルカンスルホン酸の好ましい例としては、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸等があげられ、特に炭素数が1～8のものが好ましい。これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。

【0056】かかるアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、エタンスルホン酸ナトリウム塩が、パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩を好ましく挙げることができる。

【0057】芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩に使用する芳香族スルホン酸としては、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸、芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸、芳香族スルホネートのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸、芳香族ケトンのスルホン酸、複素環式スルホン酸、芳香族スルホキサイドのスルホン酸、芳香族スルホン酸のメチレン型結合による縮合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸を挙げることができる、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。

【0058】モノマー状またはポリマー状の芳香族サル

ファイドのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-98539号公報に記載されており、例えば、ジフェニルサルファイド-4, 4'-ジスルホン酸ナトリウム、ジフェニルサルファイド-4, 4'-ジスルホン酸ジカリウムなどを挙げることができる。

【0059】芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-98540号公報に記載されており、例えば5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウムなどを挙げることができる。

【0060】モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-98542号公報に記載されており、例えば1-メトキシナフタレン-4-スルホン酸カルシウム、4-ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリ（2, 6-ジメチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1, 3-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1, 4-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（2, 6-ジフェニルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ（2-フルオロ-6-ブチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸リチウムなどを挙げることができる。

【0061】芳香族スルホネートのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-98544号公報に記載されており、例えばベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウムなどを挙げることができる。

【0062】モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-98546号公報に記載されており、例えばベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸ジカリウム、ビフェニル-3, 3'-ジスルホン酸カルシウムなどを挙げることができる。

【0063】モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭52-54746号公報に記載されており、例えばジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸ジカリウムなどを挙げることができる。

【0064】芳香族ケトンのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-98547号公報に記載されており、例えば α , α , α -トリフルオロアセトフェノン-4-スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウムなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0065】複素環式スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭50-116542号公報に記載されており、例えばチオフエン-2, 5-ジスルホン酸ジナトリウム、チオフエン-2, 5-ジスルホン酸ジカリウム、チオフエン-2, 5-ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフエンスルホン酸ナトリウムなどを挙げることができる。

【0066】芳香族スルホキサイドのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、特開昭52-54745号公報に記載されており、例えばジフェニルスルホキサイド-4-スルホン酸カリウムなどを挙げることができる。

【0067】芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩のメチレン型結合による縮合体としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物などを挙げることができる。

【0068】一方、硫酸エステルのアルカリ（土類）金属塩としては、特に一価および／または多価アルコール類の硫酸エステルのアルカリ（土類）金属塩を挙げることができ、かかる一価および／または多価アルコール類の硫酸エステルとしては、メチル硫酸エステル、エチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ硫酸エステル、ラウリン酸モノグリセライドの硫酸エステル、パルミチン酸モノグリセライドの硫酸エステル、ステアリン酸モノグリセライドの硫酸エステルなどを挙げることができる。これらの硫酸エステルのアルカリ（土類）金属塩として好ましくはラウリル硫酸エステルのアルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

【0069】また他のアルカリ（土類）金属塩としては、芳香族スルホンアミドのアルカリ（土類）金属塩を挙げることができ、例えばサッカリン、N-(p-トリルスルホニル)-p-トリルエンスルホイミド、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミド、およびN-(フェニルカルボキシル)スルファニルイミドのアルカリ（土類）金属塩などが挙げられる。

【0070】上記に挙げたd成分のうち、より好ましいアルカリ（土類）金属塩として、芳香族スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩およびパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

【0071】すなわち、本発明による好ましい態様として、上記のa成分99.90～88.97重量%、b成分0.01～1.0重量%、c成分0.05～1.0重量%、及びd成分として芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩、芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩、およびパーフル

オロアルカンスルホン酸のアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩0.0005～0.03重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計が少なくとも0.1重量%以上であり、a成分～d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0072】更に好ましくは、本発明によれば、上記のa成分99.70～93.99重量%、b成分0.1～5重量%、c成分0.1～1重量%、及びd成分として芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩、芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩、およびパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ土類金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩0.001～0.01重量%からなり、b成分、c成分およびd成分の合計が0.3重量%以上であり、a成分～d成分の合計が100重量%である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0073】次に、各構成成分の組成割合について説明する。本発明でa成分として用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合としては、a成分～d成分の合計100重量%中、本発明のb成分である特定の分子量を有する芳香族基含有有機シロキサンとの割合としては、a成分～d成分の合計100重量%中、0.01～1.0重量%であり、好ましくは0.1～5重量%である。より好ましくは0.5～3重量%である。かかるb成分の割合が0.01重量%未満では難燃性が不十分であり、1.0重量%を超えると耐熱性や、耐衝撃性等の強度の低下が生じる。

【0074】c成分であるフィブリル形成能を有する含フッ素ポリマー割合としては、a成分～d成分の合計100重量%中0.05～1重量%、好ましくは0.1～0.7重量%、より好ましくは0.1～0.5重量%である。c成分の配合割合が0.05重量%未満では、難燃性が不十分であり、1重量%を超えても、難燃性の向上は認められないうえに、耐衝撃性等の低下が大きい。

【0075】d成分の割合としては、a成分～d成分の合計100重量%中0.0005～0.03重量%、好ましくは0.001～0.02重量%、より好ましくは0.001～0.01重量%である。金属塩の添加量が0.0005重量%（5ppm）未満では、難燃性が十分ではなく、0.03重量%を超えると、湿熱性が大きく低下し、更には熱安定性が低いために熔融混練時に容易に分解反応が進行し、外観低下、及び強度低下が著しい。

【0076】またb成分、c成分およびd成分の合計量が、a成分～d成分の合計100重量%に対して、少なくとも0.1重量%以上となることが必要であり、より好ましくは0.3重量%以上、特に好ましくは0.35重量%以上2重量%以下である。b成分～d成分の合計量が、0.1重量%未満では、難燃性が不十分となる。

17

【0077】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリアリレート等の他の熱可塑性樹脂を混合することも可能である。

【0078】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて離型剤を配合することができる。本発明においては良好な難燃性を有するため、通常難燃性に対して悪影響を及ぼしやすい離型剤を配合した場合であっても、良好な難燃性を達成することができる。かかる離型剤としては飽和脂肪酸エステル類、例えばステアリン酸モノグリセリド等のモノグリセリド類、デカグリセリンデカステアレート、テトラグリセリンペンタステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル類、ステアリン酸ステアレート等の低級脂肪酸エステル類、セバシン酸ベヘネート等の高級脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトールテトラステアレート等のエリスリトールエステル類を使用することができる。またその他の離型剤としては、オレフィン系ワックス、b成分以外のシリコーンオイル、b成分以外のシリコーンワニス、フッ素オイル、パラフィンワックス、蜜蝋などを挙げることができ、これらの中でも飽和脂肪酸エステル類、b成分以外のシリコーンオイル、b成分以外のシリコーンワニス、フッ素オイルを挙げることができる。b成分以外のシリコーンオイル、b成分以外のシリコーンワニスとしては、芳香族基を含有するもの、特にその有機基のうち20モル%以上、好ましくは40モル%以上95モル%以下で芳香族基を有するものが好ましく、特にフェニル基を有するものが好ましい。またフッ素オイルとしては、パーフルオロアルキルエーテルを挙げることができる。かかる離型剤はa成分～d成分の合計100重量部に対して、0.01～0.3重量部が好ましい。

【0079】また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じてリン系熱安定剤を加えることができる。リン系熱安定剤としては、ホスファイト化合物およびホスフェート化合物が好ましく使用される。ホスファイト化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタ

18

エリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等のホスファイト化合物が挙げられる。これらのうち、難燃性および耐湿熱特性の観点からトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましく使用される。

【0080】一方、熱安定剤として使用されるホスフェート化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられ、なかでもトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートが好ましい。

【0081】更にその他のリン系熱安定剤としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-ビフェニレンジホスホナイト等のホスホナイト化合物も、難燃性および耐湿熱特性の観点から好ましく使用することができる。

【0082】前記リン系熱安定剤は、1種もしくは2種以上を併用してよい。リン系熱安定剤は、本発明のa成分～d成分の合計100重量部に対し、0.0001～0.5重量部、より好ましくは0.005～0.3重量部の範囲が好ましい。

【0083】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコール-ビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサンジオール-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエテル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ

ドロキシベンジル) イソシアヌレート、3, 9-ビス {1, 1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5) ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は、a成分~d成分の合計100重量部に対し、0.0001~0.5重量部が好ましく、より好ましくは0.001~0.3重量部である。

【0084】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて更に紫外線吸収剤や光安定剤を配合することができる。かかる紫外線吸収剤としては、例えば2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤、および例えば2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールおよび2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールに代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が例示される。更にビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系の光安定剤も使用することが可能である。これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。これら紫外線吸収剤、光安定剤の好ましい添加量の範囲は、a成分~d成分の合計100重量部に対し、0.0001~1重量部、好ましくは0.001~0.5重量部である。

【0085】また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、適宜色調改善などを目的としてブルーイング剤を配合することができる。具体的なブルーイング剤としては、例えば一般名Solvent Violet 13 [CA. No (カラーインデックスNo) 60725; 商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレットB」、三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーG」、住友化学工業(株)製「スミブラストバイオレットB」、一般名Solvent Violet 31 [CA. No 68210; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンバイオレットD」、一般名Solvent Violet 33 [CA. No 60725; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーJ」、一般名Solvent Blue 94 [CA. No 61500; 商標名 三菱化学(株)製「ダイアレジンブルーN」、一般名Solvent Violet 36 [C

A. No 68210; 商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレット3R」、一般名Solvent Blue 97 [商標名 バイエル社製「マクロレックスブルーRR」、および一般名Solvent Blue 45 [CA. No 61110; 商標名 サンド社製「テトラゾールブルーRLS」、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社のマクロレックスバイオレットやトリアゾールブルーRLS等があげられる。

【0086】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて更に慣用の他の添加剤、例えば補強剤(タルク、マイカ、クレイ、ワラストナイト、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ミルドファイバー、ガラスフレーク、炭素繊維、炭素フレーク、カーボンビーズ、カーボンミルドファイバー、金属フレーク、金属繊維、金属コートガラス繊維、金属コート炭素繊維、金属コートガラスフレーク、シリカ、セラミック粒子、セラミック繊維、アラミド粒子、アラミド繊維、ポリアリレート繊維、グラファイト、導電性カーボンブラック、各種ウイスキーなど)、着色剤(カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、染料)、光拡散剤(アクリル架橋粒子、シリコン架橋粒子、極薄ガラスフレーク、炭酸カルシウム粒子など)、蛍光増白剤、蓄光顔料、蛍光染料、帯電防止剤、流動改質剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤(微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛など)、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸収剤、フォトクロミック剤を本発明の目的を損なわない範囲で含むことができる。

【0087】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えばa成分~d成分および任意に他の成分をそれぞれV型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などの予備混合手段を用いて十分に混合した後、場合により押出造粒器やブリクティングマシンなどにより造粒を行い、その後ベント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機で熔融混練、及びベレタイザー等の機器によりベレット化する方法が挙げられる。

【0088】他に、a成分~d成分および任意に他の成分をそれぞれ独立にベント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機に供給する方法、a成分~d成分の一部を予備混合した後、残りの成分と独立に熔融混練機に供給する方法、b成分、d成分を水または有機溶剤で希釈混合した後、熔融混練機に供給、またはかかる希釈混合物を他の成分と予備混合した後、熔融混練機に供給する方法なども挙げられる。更にc成分としてディスパーション形態のものを使用する場合には、かかるc成分とd成分を混合する方法を取ることも適切である。尚、配合する成分に液状のものがある場合には、熔融混練機への供給にいわゆる液注装置、または液添装置を使用することができる。

【0089】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は通常、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなるベレットを射出成形して成形品を製造する方法等の一般に工業的に用いられる方法を適宜用いて製造することが可能である。かかる射出成形においては、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ランナーレスを可能とするホットランナーによって製造することも可能である。また射出成形においても、通常の成形方法だけでなくガスアシスト射出成形、射出圧縮成形、超高速射出成形等を使用することができる。

【0090】また本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどに使用可能である。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、キャスト法なども使用可能である。更に特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を熔融混練することなく回転成形により成形品とすることも可能である。

【0091】

*20 【数1】

浸漬試験後のアイゾット衝撃強さ(J/m)

保持率(%) = $\frac{\text{浸漬試験後のアイゾット衝撃強さ(J/m)}}{\text{浸漬試験前のアイゾット衝撃強さ(J/m)}} \times 100$

浸漬試験前のアイゾット衝撃強さ(J/m)

【0093】(1-④)熱安定性

成形時、シリンダー温度290℃にて15分間滞留させ、その後成形した成形品の外観を以下の方法で評価し、材料の熱安定性を評価した。

○：シルバー等外観不良の発生なし

×：シルバー等外観不良の発生あり

【0094】(2)有機シロキサン分子の分子量測定

測定装置として日本分光(株)製ガリバーシリーズを使用し、温度23℃、相対湿度50%の清浄な空気的环境下、カラムとしてポリマーラボラトリーズ社製MIXED-C(長さ300mm、内径7.5mm)、移動相としてクロロホルム、標準物質としてポリマーラボラトリーズ社製 イージーキャル PS-2、および検出器として示差屈折率計を用い、展開溶媒としてクロロホルムを使用し、かかるクロロホルム1ml当たり1mgの試料を溶解した溶液を、GPC測定装置に100μl注入し、カラム温度35℃および流量1ml/分の条件によりGPC測定を行い、有機シロキサンの分子量測定を行い、重量平均分子量を算出した。

【0095】[実施例1~15、及び比較例1~8]表1、表2及び表3記載の原材料を表1~表3記載の量(重量%で表示)タンブラーにて配合し、径30mmの二軸ルーダー〔(株)神戸製鋼所KTX-30〕にて、シリンダー温度280℃で押出してベレットを得た。得られたベレットを110℃で5時間、熱風循環式乾燥機

*【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて更に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。尚、評価としては以下の項目について実施した。

(1)材料特性

(1-①)難燃性

UL規格に従って作成した厚さ1.2mm及び1.0mmの試験片を用いて試験を行った。試験の結果に基づいてUL-94V-0、V-1及びV-2のいずれかの等級に評価した。

10 (1-②)耐衝撃性(ノッチ付きアイゾット衝撃強さ) ASTM規格 D-256に従って作成した厚さ1/8"の試験片を用いて試験を行った。

(1-③)耐湿熱性(ノッチ付きアイゾット衝撃強さ) ASTM規格 D-256に従って作成した厚さ1/8"、ノッチ切削処理後の試験片を93℃の熱水浸漬試験機にて48時間の浸漬処理を行い、試験片取出し24時間後、アイゾット衝撃試験を行った。アイゾット衝撃強さ保持率は以下の式に準じて算出した。

【0092】

にて乾燥し、射出成形機〔ファナック(株)T-150D〕によりシリンダー温度290℃、金型温度70℃で試験片を成形した。

【0096】また、表1~表3に記載の使用した原材料等は以下の通りである。

(a成分)

PC-1：直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量22,500の芳香族ポリカーボネート樹脂)

PC-2：分岐状芳香族ポリカーボネート樹脂(出光石油化学(株)製 タフロンIB2500)

【0097】(b成分)

Si-1：フェニル基の含有量が有機基全体の30モル%であり、上記(2)のGPC法で測定した重量平均分子量が750である有機シロキサン(信越化学工業(株)製 KR-219)

Si-2：フェニル基の含有量が有機基全体の37モル%であり、上記(2)のGPC法で測定した重量平均分子量が630である有機シロキサン(信越化学工業(株)製 X-40-9243)

(b成分以外)

Si-2：フェニル基を含有せず、上記(2)のGPC法で測定した重量平均分子量が500であるポリジメチルシロキサン

50 Si-3：フェニル基の含有量が有機基全体の65モル

%であり、上記(2)のGPC法で測定した重量平均分子量が61200である有機シロキサン(ジーイー東芝シリコーン(株)製 XC99-B5664)

【0098】(c成分)

PTFE:フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業(株)製 ポリフロン FA-500)

【0099】(d成分)

金属塩1:パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩
(大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-1 14)

金属塩2:ジフェニルスルホンスルホン酸カリウム塩
(ユーシービージャパン製KSS)

【0100】(その他の成分)

S-1:ホスファイト系抗酸化剤(日本チバガイギー社製 IRGAFOS168)

S-2:ホスホナイト系抗酸化剤(サンドズ(Sandoz)社製 Sandstab P-EPQ)

L-1:飽和脂肪酸エステル系離型剤(理研ビタミン(株)製 リケマールSL900)

L-2:シリコーン系離型剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製 SH556)

L-3:フッ素系離型剤(ダイキン業(株)製 デムナムS-100)

【0101】

【表1】

20

30

組成	成分	単位	実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
成分	a成分	重量%	98.695	98.595	58.885	58.699	98.695	98.699	99.592	99.695
	"	"			40	40				
	b成分	"	1	0.1	1	1	1	1	0.1	
	"	"								1
	c成分	"	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
成分	d成分	"	0.005	0.005	0.005	0.0005			0.004	0.005
	d成分	"					0.005	0.001	0.004	
特性	合計	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	その他	"	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	耐燃性	1.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		1.0mm	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
	耐衝撃性	0時間	750	770	790	790	740	740	770	760
特性	耐衝撃性	48時間	690	700	710	720	680	690	680	690
	熱安定性	保持率	92	91	90	91	92	93	88	91
特性			○	○	○	○	○	○	○	○

【0102】

【表2】

[0103]
[表3]

		実施例											
		単位	9	10	11	12	13	14	15				
組成	a成分	重量%	98.695	98.695	98.695	98.695	98.695	98.695	98.695				
	"	"											
	b成分	"	1	1	1	1	1	1	1				
	c成分	"	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1				
	d成分	"	0.005	0.005	0.005	0.005			0.005				
	d成分	"											
	合計	重量部	100	100	100	100	100	100	100				
	その他	S-1	0.03	0.03	0.03		0.03	0.03					
	"	S-2											
	"	L-1	0.1			0.1	0.1						
特性	"	L-2		0.1				0.1	0.1				
	"	L-3			0.1								
	難燃性	1.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0				
		1.0mm	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1				
	耐衝撃性	0時間	740	720	740	740	730	720	720				
		48時間	690	670	680	690	660	660	680				
		保持率	%	93	93	92	92	90	92	92			
	熱安定性	—	○	○	○	○	○	○	○				

10

20

30

			単位	比較例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
組成	a成分	PC-1	重量%	98.695	98.695	99.905	57.7	97.6	98.46	98.15	98.686
	"	PC-2	"				40				
	b成分	Si-1	"			0.04	2	2	1.5	1.5	
	b成分以外	Si-3	"	1	1						
	b成分以外	Si-4	"								1
	c成分	PTFE	"	0.3	0.3	0.05		0.4		0.3	0.3
	d成分	金属塩1	"	0.005		0.005	0.3		0.05	0.05	0.005
	d成分	金属塩2	"		0.005						
	合計		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	その他	S-1	"	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
特性	難燃性	1.2mm	—	not-V	Not-V	Not-V	V-2	V-O	Not-V	V-O	Not-V
		1.0mm	—	—	—	—	—	Not-V	—	V-O	—
	耐衝撃性	0時間	J/m	210	200	750	550	120	580	570	680
		48時間		140	130	680	40	110	210	180	560
		保持率		64	65	91	7	92	36	32	82
	熱安定性	—	—	O	O	O	x	O	O	O	O

【0104】これらの表から以下のことが明らかである。実施例1と比較例1および比較例8、実施例5と比較例2との比較から、本発明のb成分以外の有機シロキサンを使用して得られたポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性を満足しないことが分かる。また実施例4と比較例4との比較から、c成分のPTFEが添加されると極めて良好な難燃性が達成されることがわかる。また実施例1と比較例5の比較から、アルカリ金属塩など添加されることにより、極めて良好な難燃性が達成される*

*ことがわかる。

【0105】

20 【発明の効果】以上より明らかなように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、薄肉成形品での難燃性に優れ、かつポリカーボネート樹脂の本来有する高い耐衝撃性、耐湿熱性、熱安定性を併せ持つことから、OA機器分野、電気電子分野などの各種工業用途に極めて有用であり、その奏する工業的効果は極めて大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BD153 BD163 CG011 CG021
CP032 EV186 EV256 FD010
FD050 FD060 FD070 FD090
FD160

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.